

10/508870

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 12 FEB 2004

WIPO PCT

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale No. PCT/FR 03/00785	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12.03.2003	Date de priorité (jour/mois/année) 02.04.2002
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C09D105/08		
Déposant AHLSTROM CORPORATION et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.



2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

- ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications et/ou des figures qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des renseignements supplémentaires en vertu de la règle 70.7 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 2 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- I ☒ Base de l'opinion
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 18.09.2003	Date d'achèvement du présent rapport 11.02.2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Gerber, M N° de téléphone +49 89 2399-8528 

PCT/FR 03/00785

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n°

PCT/FR 03/00785

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport.)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté

Oui: Revendications 1-13

Non: Revendications

Activité inventive

Oui: Revendications 1-13

Non: Revendications

Possibilité d'application industrielle

Oui: Revendications 1-13

Non: Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: US-A-5 900 479 (GLASSER ET AL.) 4 mai 1999, cité dans la demande

D2: DATABASE WPI Week 199026 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN. 1990-196200 XP002221823 'Modified paper contg. chitin and/or chitosan - has high wet strength, antimicrobial activity, water-resistant and alkali-resistance' & JP 02 127596 A (FUJIMORI IND CO LTD), 16 mai 1990, cité dans la demande

Remarques : Une revendication doit être compréhensible du point de vue technique, mais également définir de façon claire l'objet de l'invention, c'est-à-dire en indiquer toutes les caractéristiques essentielles (Article 6 PCT). Par caractéristiques essentielles, il faut entendre toutes les caractéristiques qui sont nécessaires pour obtenir l'effet recherché ou, en d'autres termes, qui sont nécessaires pour résoudre le problème technique auquel se rapporte la demande.

La **viscosité** est considérée comme une caractéristique essentielle de l'invention et sa suppression de la **revendication 1** va à l'encontre de l'Article 34(2)b PCT.

En effet, à la page 4, lignes 19-23, une corrélation entre la masse moléculaire et la viscosité est établie qui met en évidence l'importance de la viscosité au niveau de l'applicabilité de la couche de chitosane.

En outre, le fait d'**ajouter un acide à la solution aqueuse de chitosane** semble constituer une caractéristique essentielle de l'invention, car pour une concentration donnée de chitosane, de masse moléculaire déterminée, la viscosité de la solution aqueuse de chitosane est fonction du choix de l'acide (voir page 5, lignes 14-26, page 7, lignes 24-27, et exemple 1). La fluidité de ladite solution est cruciale pour que l'enduction du chitosane soit effectuée en un nombre limité d'étapes (voir page 3, lignes 23-26).

Par conséquent, cette caractéristique fait défaut dans la **revendication 1**.

1. Nouveauté

Aucun des documents de l'art antérieur cités dans le Rapport International de Recherche ne décrit de support à base de fibres organiques et/ou inorganiques recouvert sur au moins une de ses faces d'une couche à base de chitosane par dépôt d'une solution aqueuse de chitosane de masse moléculaire moyenne en masse inférieure à 130 000 g/mol, de concentration comprise entre 6 et 30 % en poids.

La nouveauté de l'objet des **revendications 1-13** est reconnue par rapport à l'art antérieur cité (Article 33(2) PCT).

2. Activité inventive

D2, qui est considéré comme l'art antérieur le plus proche, divulgue un support à base de fibres organiques (papier) enduit d'une solution aqueuse acide de chitosane à raison de 0,5 à 30 g/m² en extrait sec. La concentration de chitosane en solution acide s'élève à des valeurs allant de 1 à 20% en poids. La valeur de la masse moléculaire du chitosane utilisé varie de 200 000 à 500 000 g/mol. Le procédé de D2 nécessite d'enduire le support de plusieurs couches de chitosane pour obtenir une quantité de chitosane déposée satisfaisante.

Le support qui fait l'objet de la revendication 1 diffère de celui de D1 en ce que la masse molaire moyenne en masse du chitosane est inférieure à 130 000 g/mol.

Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut donc être considéré comme étant de fournir un support à base de fibres organiques et/ou inorganiques recouvert de chitosane en un nombre limité d'étapes pour des grammages en chitosane élevés.

Ni D2, ni aucun autre document de l'art antérieur cité, pris seul ou en combinaison, n'aurait incité la personne du métier à utiliser un chitosane de masse moléculaire plus faible tout en conservant les propriétés barrière souhaitées au support, pour déposer du chitosane sur un support en un nombre limité de couches.

L'objet des **revendications 1-13** est donc inventif (Article 33(3) PCT).

3. Application industrielle

RAPPORT D'EXAMEN

Demande internationale n° PCT/FR03/00785

PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

L'objet des revendications 1-13 est susceptible d'application industrielle (Article 34(4)
a) i) PCT).

REVENDEICATIONS

- 1/ Support à base de fibres et/ou inorganiques recouvert sur au moins une de ses
5 faces d'une couche à base de chitosane, *caractérisé* en ce que la couche est obtenue par
dépôt d'une solution aqueuse à base de chitosane de masse molaire moyenne en masse
inférieure à 130 000 g/mol, de concentration comprise entre 6 et 30 % en poids.
- 2/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que le chitosane est déposé à
10 raison de 6 à 15 g/m² en extrait sec.
- 3/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la couche se présente sous
forme d'un film continu.
- 15 4/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la masse molaire
moyenne en masse du chitosane est comprise entre 15 000 et 40 000 g/mol.
- 5/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la concentration en
chitosane dans la solution est comprise entre 7 et 12 %.
- 20 6/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que le chitosane est dissous
dans la solution aqueuse en présence d'acide citrique.
- 7/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la couche à base de
25 chitosane contient au moins 80 % en poids de chitosane.
- 8/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la quantité de chitosane
déposée est de 7 g/m² en extrait sec.
- 30 9/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la couche à base de
chitosane est recouverte d'une couche de cire.

10/ Procédé de fabrication du support objet de l'une des revendications 1 à 9.

5 11/ Procédé selon la revendication 10, *caractérisé* en ce que le dépôt de la solution aqueuse est effectué en une seule étape.

10 12/ Procédé selon la revendication 11, *caractérisé* en ce que le dépôt est effectué par couchage du type barre de Meyer ou lame, metering size-press, couchage par cylindre gravé en direct, par transfert ou en reverse, couchage par rideau, size-press.

13/ Procédé selon l'une des revendications 10 ou 12, *caractérisé* en ce que la cire est introduite sous forme d'une émulsion aqueuse dans la solution de chitosane, la cire représentant entre 0,1 et 20 % en poids du chitosane.

10/508870

508,870

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 octobre 2003 (09.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/082995 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C09D 105/08, D21H 19/34, 19/82,
D21J 1/08, D06N 3/18, B65D 65/42

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00785

(22) Date de dépôt international : 12 mars 2003 (12.03.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/04060 2 avril 2002 (02.04.2002) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
AHLSTROM CORPORATION [FI/FI]; Eteläesplanadi
14, FIN-00130 HELSINKI (FI). **AHLSTROM RE-
SEARCH AND SERVICES** [FR/FR]; Zone Industrielle

de l'Abbaye, Impasse Louis Champin, F-38780 PONT
EVEQUE (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DOMARD,**
Alain [FR/FR]; 74 boulevard des Belges, F-69006 LYON
(FR). **ESPUCHE, Eliane** [FR/FR]; 6 Rue Alexis Per-
roncel, F-69100 VILLEURBANNE (FR). **DESPOND,**
Séverine [FR/FR]; Le Corregge II, 500 Avenue Jean Mon-
net, F-69300 CALUIRE (FR). **CARTIER, Noël** [FR/FR];
4 Lot. Les Jardins de Saint-Benoît, F-38200 VIENNE
(FR).

(74) Mandataires : **VUILLERMOZ, Bruno** etc.; Cabinet
Laurent & Charras, 20 Rue Louis Chirpaz, BP 32, F-69131
Ecully (FR).

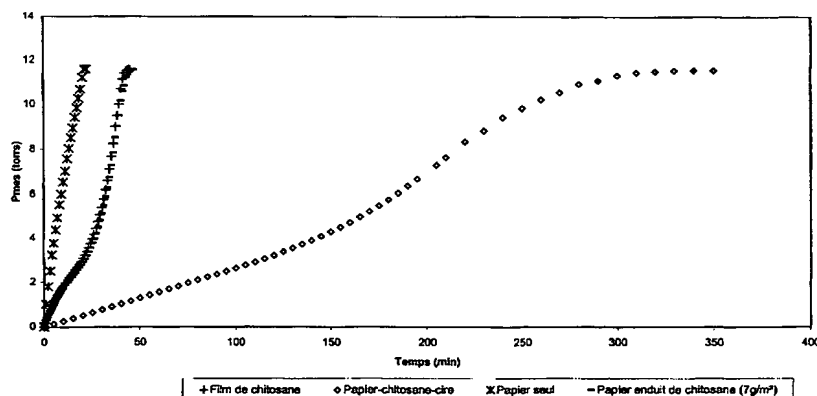
(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: **SUBSTRATE COVERED WITH A CHITOSAN-BASED COATING AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF**

(54) Titre : **SUPPORT ENDUIT D'UNE COUCHE A BASE DE CHITOSANE ET PROCEDE DE FABRICATION**

Perméation à la vapeur d'eau des différents supports
P/Po=0.65



1. WATER VAPOUR PERMEATION OF VARIOUS
SUPPORTS
P/PO = 0.65
2. PMES (TORRS)
3. TIME (MIN)
4. CHITOSAN FILM
5. PAPER-CHITOSAN-WAX
6. PAPER ONLY
7. PAPER COATED WITH CHITOSAN (7G/M²)

(57) Abstract: The invention relates to a support made of organic and/or inorganic fibres covered with a chitosan-based coating on at least one of the surfaces thereof, characterized in that the coating is obtained by depositing an chitosan-based aqueous solution having an average molecular mass of less than 130 000 g/mol, a concentration of 6 - 30 % by weight and a viscosity of 100 - 3000 cps.

[Suite sur la page suivante]



HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(84) **États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** Support à base de fibres organiques et/ou inorganiques recouvert sur au moins une de ses faces d'une couche à base de chitosane, caractérisé en ce que la couche est obtenue par dépôt d'une solution aqueuse à base de chitosane de masse molaire moyenne en masse inférieure à 130 000 g/mol, de concentration comprise entre 6 et 30 % en poids et de viscosité comprise entre 100 et 3000 cps.

**SUPPORT ENDUIT D'UNE COUCHE A BASE DE CHITOSANE ET PROCEDE
DE FABRICATION**

5 L'invention concerne un procédé de fabrication d'un support à base de fibres organiques et/ou inorganiques enduit sur au moins une de ses faces, d'une couche à base de chitosane.

10 Dans la suite de la description, par l'expression "fibres organiques et/ou inorganiques", on désigne parmi les fibres organiques, notamment les fibres cellulosiques, les fibres synthétiques du type par exemple, polyester ou polyéthylène, polypropylène, polyamide, polychlorure de vinyle ; les fibres artificielles (par exemple viscose, acétate de cellulose) ; les fibres naturelles (par exemple coton, laine, pâte de bois) ; les fibres de carbone (éventuellement actives), et parmi les fibres inorganiques, notamment les fibres
15 minérales (par exemple verre, céramique). En fonction de la nature des fibres choisies, le support peut se présenter sous forme d'un papier, carton, d'un non tissé ou encore d'un tissé.

20 Le document WO 97/23390 décrit un complexe constitué d'un support papier enduit, sur chacune de ses faces, d'une couche de polyéthylène, le support étant séparé de la couche de polyéthylène par une couche à base de chitosane. Plus précisément, la couche à base de chitosane résulte d'un mélange de chitosane avec de l'alcool polyvinylique et un agent réticulant, le chitosane étant utilisé pour conférer une certaine flexibilité au support obtenu. La proportion de chitosane dans la couche représente au
25 maximum 50 % en poids, le complément à 100 % étant composé de l'agent réticulant et de l'alcool polyvinylique. D'après l'exemple de réalisation, le chitosane est introduit dans le mélange à une concentration de 1 % en poids. Dans la mesure où le chitosane peut représenter jusqu'à 50 % en poids de la concentration et qu'il est indiqué que le poids total de ladite couche est compris entre 1 et 10 g/m², on en déduit que la masse maximale de
30 chitosane déposée est de 5 g/m². Aucune information concernant le poids moléculaire du chitosane n'est indiquée.

Le document JP-07082690 décrit un papier d'emballage selon lequel un support à base de fibres de cellulose est enduit d'une solution acide de chitosane et de PVA. La concentration en chitosane mise en œuvre est comprise entre 0,05 et 3 % en poids, étant indiqué qu'au-delà de 3 %, on est confronté à des problèmes de viscosité empêchant d'appliquer la couche sur le support. Aucune information concernant le poids moléculaire du chitosane n'est indiquée.

Il ressort donc de ces documents, et plus généralement de l'état de la technique dont le Demandeur a connaissance, qu'il apparaît impossible, du fait de la viscosité élevée du chitosane, d'enduire un support, de fortes concentrations de chitosane (en pratique supérieures à 3 %), dans le but d'obtenir une quantité déposée de chitosane suffisante (en pratique supérieure à 5 g/m²) pour obtenir un film continu à la surface du support.

Malgré cela, le document JP-02127596 décrit un procédé de fabrication d'un support papier enduit de chitosane ou de chitine dans des concentrations comprises entre 1 et 20 % en poids pour obtenir une masse de chitosane déposée comprise entre 0,5 et 30 g/m². Compte tenu de la masse molaire moyenne du chitosane utilisé, laquelle est comprise entre 200 000 et 500 000 g/mol, il s'avère impossible d'enduire de fortes concentrations de chitosane à des viscosités en adéquation avec un procédé d'enduction. En pratique, des viscosités sont comprises entre 100 et 3 000 cps à une vitesse de cisaillement égale à 100 s⁻¹ (condition standard). Or, aucune information concernant la viscosité n'est donnée dans ce document.

Pour s'en convaincre, il suffit d'examiner les exemples de réalisations qui n'illustrent l'invention que dans un domaine restreint, comme il ressort du tableau suivant.

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Concentration en Chitosane ou chitine en % en poids	1	1	1	2	1
Masse de chitosane déposée en g/m ²	1	1	5	10	5

Comme le montre ce tableau, la plus forte concentration en chitosane illustrée est fixée à 2 % et ce, pour une masse de chitosane déposée de 10 g/m². De ce tableau, il convient donc de déduire les deux éléments fondamentaux suivants. D'une part, on ne peut considérer que le procédé tel que décrit soit reproductible dans la totalité des fourchettes revendiquées puisque les valeurs les plus élevées qui sont illustrées sont 2 % en concentration pour 10 g/m². D'autre part, si comme il est indiqué dans ce document, il est possible d'obtenir un dépôt de chitosane de 10 g/m² avec une concentration en chitosane en solution égale à 2 % ou de 5 g/m² avec une concentration de 1 %, ce ne peut être qu'en plusieurs étapes, c'est-à-dire après au moins cinq enductions successives. En effet, une concentration de 1 % en chitosane correspond sensiblement à une masse de chitosane déposée de 1 g/m².

Il est donc évident que ce procédé présente l'inconvénient de ne pouvoir être industrialisé dans la mesure où il nécessite d'enduire le support de plusieurs couches de chitosane pour obtenir une quantité de chitosane déposée satisfaisante. Il s'ensuit que le produit final est très coûteux du fait du procédé de fabrication.

Le document US-A-5 900 479 décrit un procédé de fabrication d'un film de chitine à partir d'une solution de chitosane. Le poids moléculaire du chitosane utilisé est compris entre 10⁴ et 10⁶ bien qu'aucun exemple particulier ne soit illustré. Par ailleurs, aucune information concernant la viscosité de la solution du chitosane n'est mentionnée.

Dès lors, le problème que se propose de résoudre l'invention est de développer un support recouvert de chitosane dans une quantité au moins supérieure à 6 g/m², qui puisse être fabriqué par un procédé dans lequel l'enduction du chitosane soit effectuée en un nombre d'étapes limité.

Pour ce faire, l'invention propose un support recouvert sur au moins une de ses faces d'une couche à base de chitosane, le chitosane étant avantageusement déposé, à raison de 6 à 15 g/m² en extrait sec.

Ce support se caractérise en ce que la couche est obtenue par dépôt d'une solution aqueuse à base de chitosane de masse molaire moyenne en masse (\overline{M}_w) inférieure à 130 000 g/mol, de préférence comprise entre 10 000 et 100 000, avantageusement comprise entre 15 000 et 40 000, de concentration comprise entre 6 et 30 %, 5 avantageusement 6 à 25 % en poids et de viscosité comprise entre 100 et 3 000 cps.

Dans un mode de réalisation avantageux, la couche se présente sous forme d'un film continu.

10 Dans la suite de la description et dans les revendications, les valeurs de viscosité sont indiquées pour des vitesses de cisaillement standard, en principe égales à 100 s⁻¹. De même, les masses molaires moyennes sont exprimées en masse (\overline{M}_w)

15 En d'autres termes, l'invention consiste à avoir utilisé un chitosane de faible masse molaire moyenne en masse (\overline{M}_w), inférieure à 130 000 g/mol, permettant ainsi d'augmenter la concentration en chitosane de la solution, sans pour autant augmenter la viscosité, permettant donc de déposer une quantité importante de chitosane.

20 La sélection de la masse moléculaire de chitosane n'était pas évidente. En effet, le poids moléculaire doit être suffisamment élevé pour conférer au film un caractère filmogène adapté permettant d'assurer une barrière (gaz, vapeur d'eau) efficace tout en restant suffisamment faible pour conférer à la solution une viscosité telle qu'elle puisse être appliquée en un nombre de dépose faible.

25 Le chitosane de faible masse moléculaire peut être obtenu, à l'échelle du laboratoire par hydrolyse. Dans ce cas, l'hydrolyse du chitosane est réalisée à l'aide de nitrite de sodium selon le procédé décrit par Allan et Peyrou, 1989, document incorporé par référence.

Ce procédé a l'avantage, par rapport à l'hydrolyse acide classique, de ne pas induire la coloration du produit. Pour l'essentiel, ce procédé consiste à préparer une solution de chitosane dans un milieu tampon, en pratique 0,2 M AcOH / 0,1 M AcONa. Après agitation, on ajoute à la préparation du nitrite de sodium qui permettra d'initier l'hydrolyse. Après un temps déterminé, l'hydrolyse est stoppée par ajout d'une solution ammoniacale, en pratique à 16,5 N provoquant la précipitation du chitosane. Le précipité est ensuite lavé jusqu'à obtention d'un surnageant dont le pH est en pratique d'environ 6,5.

L'hydrolyse du chitosane est obtenue grâce à la formation de cation nitrosile à partir du nitrite de sodium, cation nitrosile qui attaque les amines du chitosane de manière à former un sel de N-nitroammonium. Les nitrosamines sont enfin décomposées pour obtenir des polymères ayant un plus faible degré de polymérisation.

Comme déjà dit, le choix de la masse molaire moyenne en masse du chitosane utilisé permet d'obtenir une concentration en chitosane dans la solution d'enduction, comprise entre 6 et 30 %, de préférence entre 7 et 12 %, avantageusement entre 8 et 10 % en poids. En pratique, le chitosane est dissous en solution aqueuse en présence d'un acide organique ou inorganique choisi par exemple dans le groupe comprenant les acides lactique, acétique, chlorydrique, nitrique, avantageusement citrique, sans que cette liste ne soit limitative.

De manière tout à fait surprenante, le Demandeur a constaté que le choix de l'acide avait une influence sur la fluidité de la solution aqueuse de chitosane. Ainsi, il a démontré qu'on obtenait, pour une concentration donnée de chitosane, de masse molaire déterminée, une viscosité variant en fonction du choix de l'acide. En particulier, l'acide citrique permet d'abaisser la viscosité par rapport à un autre acide.

Dès lors et dans un mode de réalisation préféré, le chitosane est dissous en présence d'acide citrique.

Selon une autre caractéristique, la couche à base de chitosane contient au moins 80 % en poids de chitosane sous forme de sel (chitosane + acide), avantageusement 100 % en poids de chitosane.

5 Dans un mode de réalisation avantageux, le chitosane est déposé dans une quantité égale à 7 g/m² en extrait sec.

En pratique, le support est un support à base de fibres organiques et/ou inorganiques tel que décrit précédemment, de masse comprise entre 15 et 200 g/m², avantageusement
10 entre 25 et 100 g/m².

Le support de l'invention présente un certain nombre de propriétés qui seront décrites plus en avant dans les exemples de réalisation. Notamment, et dans certaines conditions, le support enduit constitue une excellente barrière aux gaz (O₂, CO₂, arômes),
15 à la vapeur d'eau, aux microorganismes.

Plus précisément, le support enduit de chitosane de l'invention constitue une excellente barrière au gaz O₂ et CO₂ lorsque l'humidité relative est inférieure à 80 %. Il constitue par ailleurs une excellente barrière à la vapeur d'eau, pour des humidités
20 relatives inférieures à 40 %.

Le support de l'invention peut faire l'objet de nombreuses applications telles que filtration, emballage alimentaire ou autre, patch, supports cosmétiques, pharmaceutiques...

25

Pour améliorer les propriétés barrière au gaz et vapeur d'eau en atmosphère humide, la couche de chitosane est recouverte d'une cire, avantageusement végétale, par définition hydrophobe.

30 Dans un mode de réalisation avantageux, la cire est introduite sous forme d'une émulsion aqueuse, dans la solution de chitosane, la cire représentant entre 0,1 et 20 % en poids du chitosane.

En pratique, la cire végétale utilisée est choisie dans le groupe comprenant la cire de Candellila et la cire de Carnauba sans que cette liste ne soit exhaustive. Ces deux cires sont parfaitement connues de l'homme du métier, la première étant obtenue à partir de l'arbuste Euphorbia Cerifera, la seconde étant obtenue à partir du palmier Copernica Cerifera.

Un tel support peut en particulier être utilisé en tant que matériau pour emballage alimentaire dans la mesure où tant le chitosane que la cire végétale ne peuvent migrer vers l'aliment. En outre, l'ingestion de ces deux constituants est non toxique. De plus, l'ensemble cellulose - chitosane, lorsque c'est le cas, constitue un ensemble totalement biodégradable, biorésorbable et sans impact sur l'environnement.

L'invention concerne également le procédé pour la fabrication du support tel que précédemment décrit. Dans un mode de réalisation particulier, le dépôt de la solution aqueuse de chitosane est effectué en une seule étape.

Bien entendu, le dépôt de la solution à base de chitosane sous forme d'un film continu ou non sur le support peut être effectué par toute technique connue de l'homme du métier, telle que par couchage du type barre de Meyer ou lame, metering size-press, couchage par cylindre gavé en direct, par transfert ou en reverse, couchage par rideau, par size-press, etc...

Pour assurer un bon étalement de la couche à base de chitosane sur le support, celle-ci présente une viscosité comprise entre 100 et 3 000 cps, avantageusement comprise entre 200 et 1 500 cps, à une vitesse de cisaillement de 100 s^{-1} , étant rappelé que la viscosité dépend directement du choix de l'acide dans la solution aqueuse de chitosane.

Le couchage peut être effectué en discontinu, hors ligne, ou préférentiellement en continu, en ligne, par exemple notamment sur machine à papier.

Lorsque la couche de chitosane est recouverte d'une cire végétale, la cire est appliquée soit sous forme d'une émulsion en mélange avec le chitosane, soit seule sur une première couche à base de chitosane selon les procédés standard de couchage tels que décrits précédemment.

5

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation suivants, à l'appui des figures annexées.

La figure 1 est une représentation schématique du dispositif permettant d'évaluer les caractéristiques de perméation du support de l'invention à la vapeur d'eau.

10

La figure 2 représente les caractéristiques de perméation du support de l'invention à la vapeur d'eau selon quatre modes de réalisation distincts (film de chitosane – papier / chitosane / cire – papier seul – papier enduit de chitosane (7g/m^2)).

15

La figure 3 représente l'efficacité anti-microbienne du support de l'invention lorsque celui-ci est utilisé en tant qu'emballage alimentaire actif. Ce support permet de limiter le développement de la contamination usuelle de l'aliment et par conséquent d'augmenter son temps de conservation.

20

La figure 4 représente l'efficacité anti-microbienne du support de l'invention utilisé comme emballage de protection destiné à limiter la pénétration des micro-organismes extérieurs.

25

Exemple 1 : Fabrication du support enduit de l'invention

1. Hydrolyse préalable du chitosane

On prépare une solution de chitosane de masse molaire moyenne en masse égale à 200 000 g/mol dans une solution tampon d'acide acétique à 1 %. La solution ainsi préparée est maintenue agitée pendant 12 heures.

30

On ajoute alors du nitrite de sodium dans une quantité telle que

$$R = \frac{\text{Nitrite de sodium}}{\text{Fonction amine du chitosane}} = 0,02$$

5 L'hydrolyse est effectuée pendant une durée de 24 heures. On stoppe enfin l'hydrolyse par ajout d'une solution ammoniacale 16,5 N. Le chitosane précipité est lavé jusqu'à obtention d'un surnageant à pH proche de 6,5.

La masse molaire moyenne en masse (\overline{M}_w) du chitosane hydrolysé obtenu est égale à 25 000 g/mol.

10

1. Fabrication du support enduit

15 Une solution de chitosane à 8 % en poids avec une masse molaire moyenne en masse (\overline{M}_w) de 35 000 g/mol est préparée en présence de trois acides différents en quantité stochiométrique.

Les viscosités de la solution de chitosane sont représentées dans le tableau suivant en fonction de la nature des acides.

20

Acide utilisé Solution de chitosane à 8% w/w (35 000 g/mol)	Viscosité (Cps) à une vitesse de cisaillement de 100 sec ⁻¹
Acide acétique	374
Acide citrique	257
Acide butyrique	1150

On observe que pour une même concentration en chitosane, l'acide a une influence sur la viscosité des solutions obtenues. Ainsi, l'acide citrique permet d'obtenir une solution moins visqueuse à une même concentration en chitosane.

25

Puis, cette solution est enduite à la barre de Meyer sur un support papier type sulfurisé à 35 g/m². Ainsi, un film continu est obtenu à la surface du papier. Le complexe est séché à 100 °C. La masse de chitosane déposée est de 7g/m².

Exemple 2 : Propriétés

Les différents essais sont effectués à partir d'un support enduit d'une solution de
5 chitosane dans l'acide acétique.

1. Perméation à l'état anhydre

	Masse déposée (g/m ²)	Pe(CO ₂) Barrer	Pe(O ₂) Barrer
Papier seul (sulfurisé 35 g/m ²)		1640	651
Papier enduit de chitosane (200 000 g/mol) avec une solution à 1 %	0.9	820	588
Papier enduit de chitosane (200 000 g/mol) avec une solution à 2 %	1.5	594	231
Papier enduit de chitosane (60 000 g/mol) hydrolysé avec une solution à 4 %		75	36
Papier enduit 2 fois de chitosane (60 000 g/mol) hydrolysé avec une solution à 4 %	4.5	3.1	3.3
Papier enduit de chitosane hydrolysé (25 000 g/mol) avec une solution à 10 %	7	0.28	0.12
Film de 2 µm d'épaisseur de chitosane (200 000 g/mol)		0.3	0.24

10 *Pe : perméabilité*

Comme le montre ces résultats, on obtient des propriétés barrière au gaz identiques à
celles d'un film chitosane de 2 µm lorsqu'on dépose au moins 7g/m² d'une solution de
chitosane sur un support, cette enduction étant rendue possible par le choix de l'acide et
15 du poids moléculaire de chitosane.

1. Perméation à la vapeur d'eau

L'expérience est réalisée sur trois supports différents :

- un papier sulfurisé à 35 g/m²,
- un support enduit d'une solution chitosane selon l'exemple 1.2,
- un film de chitosane de 200 000 g/mol de 2 µm d'épaisseur.

Les mesures de perméabilité sont effectuées à partir de l'appareil schématisé sur la figure 1.

Un gradient de concentration, en espèce diffusante, est appliqué de part et d'autre d'une membrane (1) correspondant à l'échantillon à analyser et constitue la force motrice de la diffusion.

La cellule de mesure (2) est placée dans une enceinte thermostatée (3) à 22°C. L'évaporation du liquide à étudier (dans notre cas l'eau) est réalisée par l'intermédiaire d'un ballon plongeant dans un bain (4), dont la température est contrôlée précisément à 15°C, afin que la tension de vapeur P_1 imposée dans le compartiment amont soit constante pendant toute la durée de l'expérience.

La pression considérée est en réalité la pression relative :

$$\frac{P}{P_0} = 0,65$$

où P_0 est la tension de vapeur correspondant à une température de 22°C.

La surface utile de la membrane est de 10 cm².

Le volume V_2 du compartiment aval (5) est modulable suivant les flux de perméation que l'on doit mesurer et le capteur employé est du type DATAMETRIX de calibre 100 torrs.

Sur la figure 2, on a représenté la perméation à la vapeur d'eau en fonction du temps pour trois supports : chitosane seul, papier seul, papier / chitosane (7 g/m²).

5 Une dépose de 7g/m² sur le papier permet de diminuer d'un facteur 2 les flux d'eau par rapport au papier seul à une pression partielle de 0,65. Les flux d'eau pour le papier enduit sont du même ordre de grandeur que pour un film de chitosane.

1. Propriétés antimicrobiennes du support de l'invention

10

- *Simulation de contamination au niveau de l'aliment*

Dans cet essai, on intercale, dans une boîte de Petri, une suspension fongique entre le support de l'invention et la gélose de SABOURAUD.

15

Le support est un support papier du type sulfurisé à 35 g/m² et est enduit de 0 puis 4 et 7 g/m² de chitosane conformément à l'exemple 1.2.

20 Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3, vis-à-vis des souches *Aspergillus Flavus*, *Botrytis cinerea* et *Penicillium italicum*. Comme montré, le support enduit inhibe la croissance des champignons, les résultats les plus satisfaisants étant obtenus pour un dépôt de 7 g/m² de chitosane.

- *Simulation de contamination extérieure*

25

Dans cet essai, le support enduit de l'invention est intercalé entre la gelose et la suspension fongique. La culture est maintenue 96 heures à 25°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4. Comme le montre cette figure, le microorganisme croît en hauteur de façon à éviter le contact direct avec le chitosane.

30

Exemple 3

A la surface du complexe obtenu dans l'exemple 1.2, on enduit à la barre Meyer une couche de cire de carnauba, le dépôt de la couche de cire étant effectué à raison de 1 g/m².

5

Exemple 4 : Propriétés à la vapeur d'eau du complexe objet de l'exemple 3

On utilise la même technique que pour l'exemple 2.

10

Comme le montre la figure 2, l'enduction du chitosane puis de cire diminue le flux d'eau d'un facteur 10 par rapport au papier seul.

REVENDICATIONS

1/ Support à base de fibres organiques et/ou inorganiques recouvert sur au moins
5 une de ses faces d'une couche à base de chitosane, caractérisé en ce que la couche est
obtenue par dépôt d'une solution aqueuse à base de chitosane de masse molaire moyenne
en masse inférieure à 130 000 g/mol, de concentration comprise entre 6 et 30 % en poids
et de viscosité comprise entre 100 et 3000 cps.

10 2/ Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chitosane est déposé à
raison de 6 à 15 g/m².

3/ Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche se présente sous
forme d'un film continu.

15

4/ Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que la masse molaire
moyenne en masse du chitosane est comprise entre 15 000 et 40 000 g/mol.

20 5/ Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en
chitosane dans la solution est comprise entre 7 et 12 %, avantageusement 10 % en poids.

6/ Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chitosane est dissous
dans la solution aqueuse en présence d'acide citrique.

25 7/ Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche à base de
chitosane contient au moins 80 % en poids de chitosane, avantageusement 100 % en
poids de chitosane.

30 8/ Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de chitosane
déposée est de 7 g/m².

9/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la viscosité de la solution aqueuse à base de chitosane est comprise entre 200 et 1 500 cps.

5 10/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la couche à base de chitosane est recouverte d'une couche de cire.

11/ Support selon la revendication 10, *caractérisé* en ce que la cire est enduite à raison de 1 à 3 g/m², avantageusement 2 g/m².

10 12/ Procédé de fabrication du support objet de l'une des revendications 1 à 11.

13/ Procédé selon la revendication 12, *caractérisé* en ce que le dépôt de la solution aqueuse est effectué en une seule étape.

15 14/ Procédé selon la revendication 13, *caractérisé* en ce que le dépôt est effectué par couchage du type barre de M. ou lame, metering size-press, couchage par cylindre gravé en direct, par transfert ou en reverse, couchage par rideau, size-press.

20 15/ Procédé selon l'une des revendications 12 ou 14, *caractérisé* en ce que la cire est introduite sous forme d'une émulsion aqueuse dans la solution de chitosane, la cire représentant entre 0,1 et 20 % en poids du chitosane.

1/4

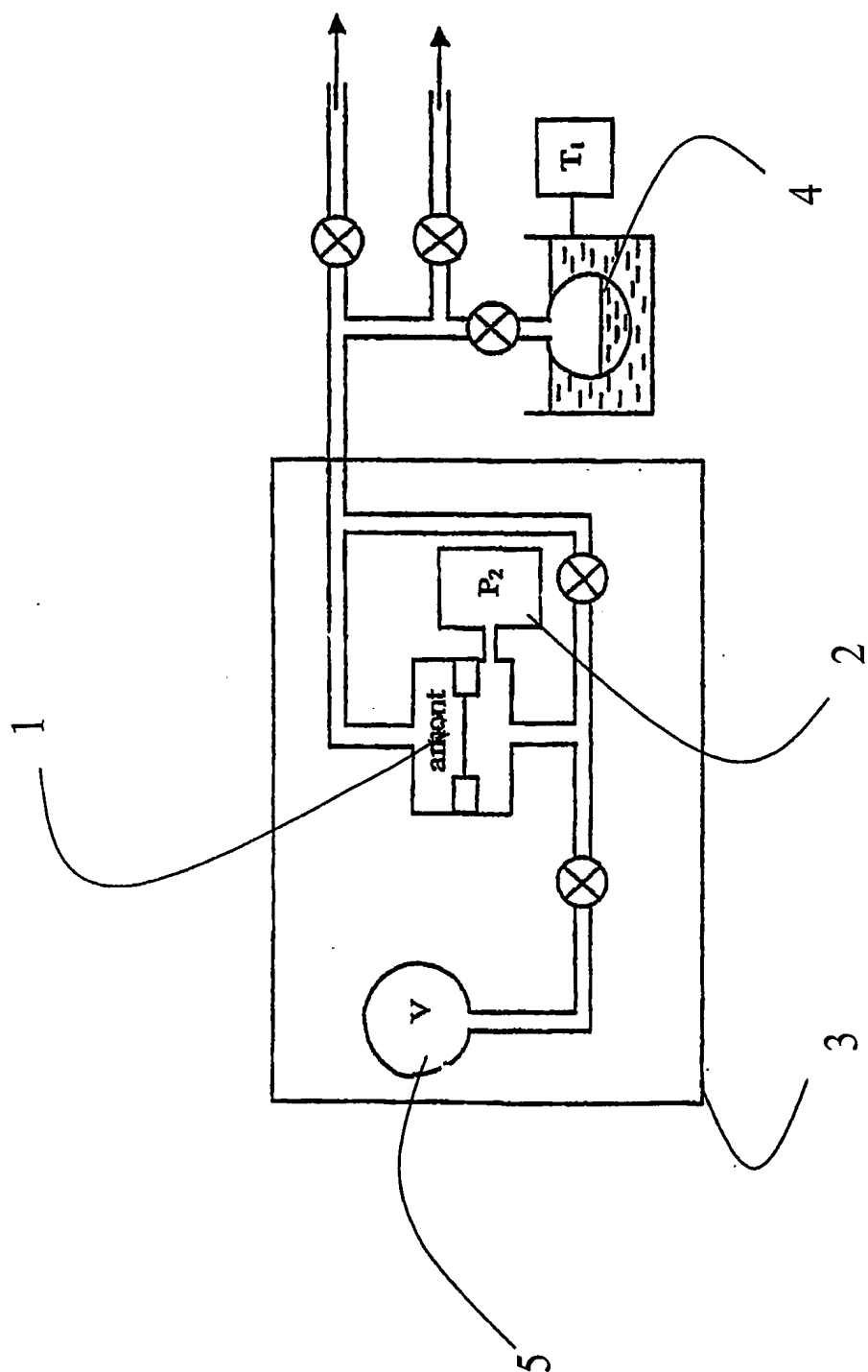


Figure 1

2/4

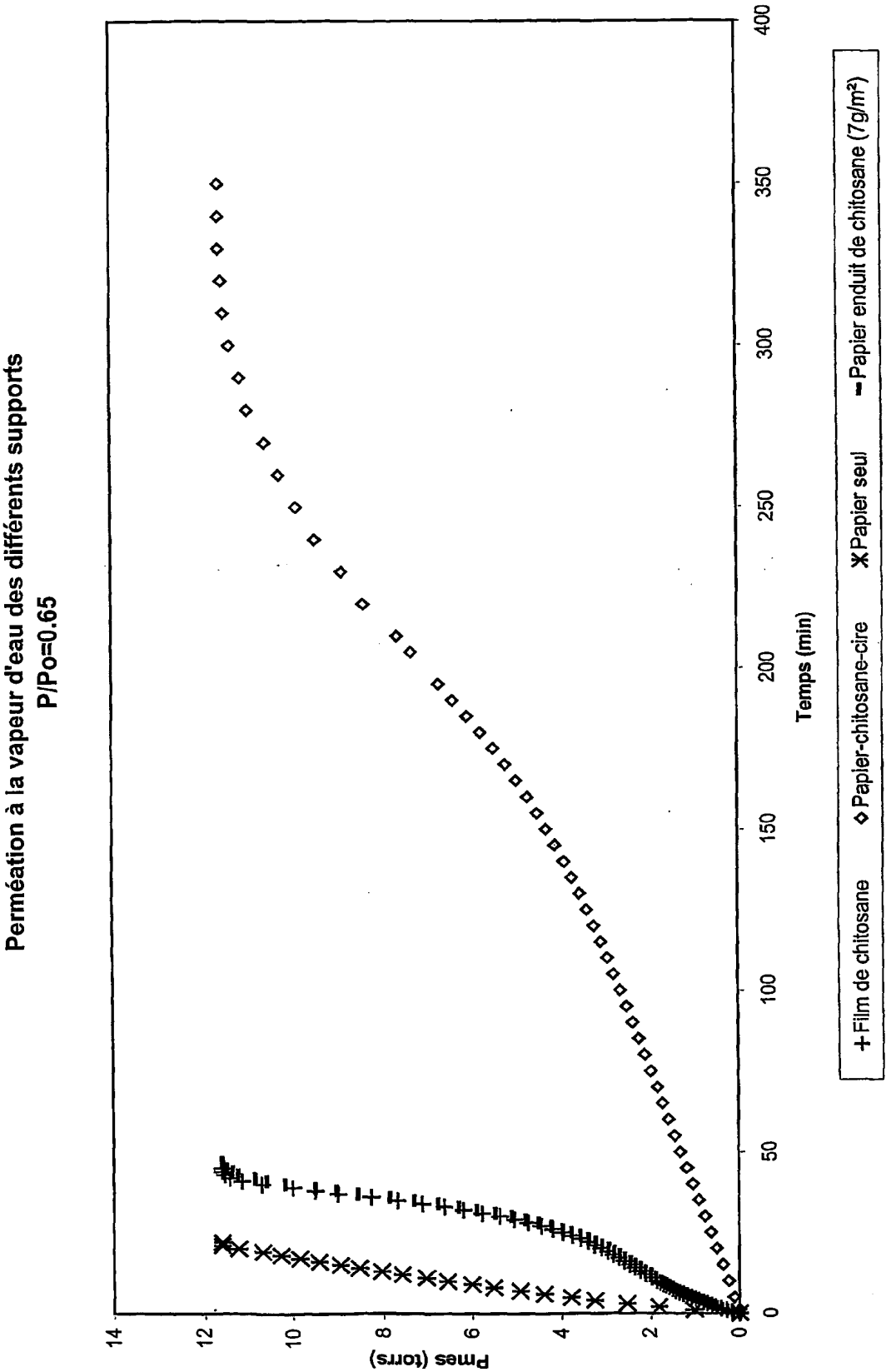
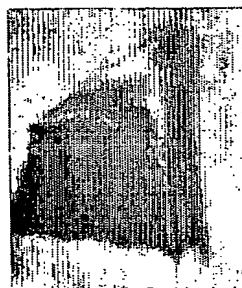


Figure 2

3/4

Penicillium italicum

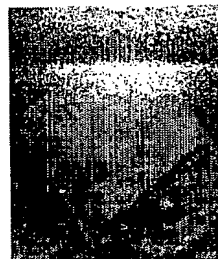


Film de chitosane

Figure 3

BEST AVAILABLE COPY

Botrytis cinerea

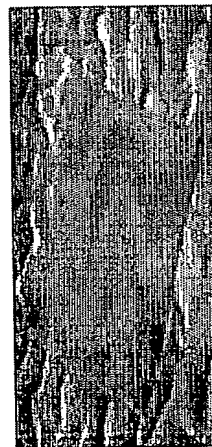


0 g/m²

4 g/m²

7 g/m²

Aspergillus Flavus



0 g/m²

4 g/m²

7 g/m²

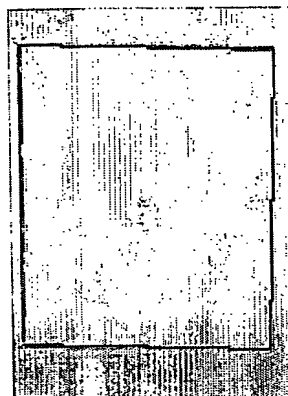
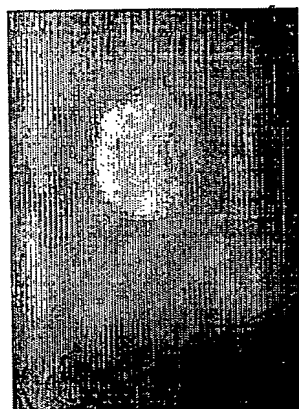
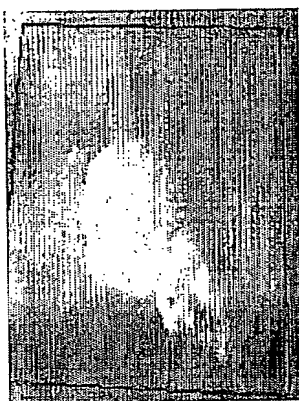
4/4

BEST AVAILABLE COPY

Botrytis cinerea

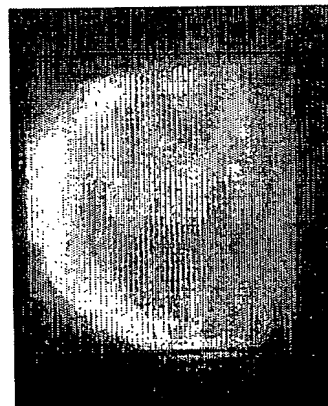
Aspergillus niger

Penicillium italicum



Dépose de 7g/m²

Figure 4



Dépose de 0g/m²

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D105/08 D21H19/34 D21H19/82 D21J1/08 D06N3/18
B65D65/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D D06N D21J D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 900 479 A (GLASSER ET AL.) 4 May 1999 (1999-05-04) cited in the application abstract column 3, line 46 - line 53 column 4, line 1 - line 46 ----- -/--	1-9, 12-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 2003

Date of mailing of the international search report

14/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00785

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Week 199026 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1990-196200 XP002221823 "Modified paper contg. chitin and/or chitosan - has high wet strength, antimicrobial activity, water-resistant and alkali-resistance" & JP 02 127596 A (FUJIMORI IND CO LTD), 16 May 1990 (1990-05-16) cited in the application abstract</p>	1-9, 12-14
A	<p>WO 02 06410 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO. LTD) 24 January 2002 (2002-01-24) abstract; claims</p>	1-9, 12-14
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 02, 2 April 2002 (2002-04-02) & JP 2001 288695 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO LTD), 19 October 2001 (2001-10-19) abstract</p>	1,10-12
A	<p>DE 43 03 415 A (RIEDL A) 11 August 1994 (1994-08-11) claims</p>	1,6,7, 12,15
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 18, 5 June 2001 (2001-06-05) & JP 01 014396 A (DIC HERCULES CHEM INC;KIMITSU KAGAKU KOGYO KK), 18 January 1989 (1989-01-18) abstract</p>	1-9
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 126 (C-0699), 9 March 1990 (1990-03-09) & JP 02 002303 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 8 January 1990 (1990-01-08) abstract</p>	1-9
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 079 (C-1027), 17 February 1993 (1993-02-17) & JP 04 279678 A (MOMOKI NAKAGAWA;OTHERS: 01), 5 October 1992 (1992-10-05) abstract</p>	1-9

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00785

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 199216 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1992-126424 XP002246166 & JP 04 065579 A (TORAY IND INC), 2 March 1992 (1992-03-02) abstract ----- </p>	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/00785

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5900479	A	04-05-1999	CA 2172232 A1	06-11-1996
JP 02127596	A	16-05-1990	NONE	
WO 0206410	A	24-01-2002	AU 6792501 A	30-01-2002
			EP 1299487 A1	09-04-2003
			WO 0206410 A1	24-01-2002
			JP 2002105241 A	10-04-2002
			NO 20030143 A	06-03-2003
JP 2001288695	A	19-10-2001	NONE	
DE 4303415	A	11-08-1994	DE 4303415 A1	11-08-1994
JP 01014396 5	A	29-05-1998	TW 386638 Y	01-04-2000
			US 5963528 A	05-10-1999
JP 02002303 5	A		NONE	
JP 04279678 5	A		NONE	
JP 4065579	A	02-03-1992	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/00785

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09D105/08 D21H19/34 D21H19/82 D21J1/08 D06N3/18
B65D65/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09D D06N D21J D21H

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 900 479 A (GLASSER ET AL.) 4 mai 1999 (1999-05-04) cité dans la demande abrégé colonne 3, ligne 46 - ligne 53 colonne 4, ligne 1 - ligne 46 ----- -/-	1-9, 12-14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 juillet 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/07/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mazet, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/00785

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>DATABASE WPI Week 199026 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1990-196200 XP002221823 "Modified paper contg. chitin and/or chitosan - has high wet strength, antimicrobial activity, water-resistant and alkali-resistance" & JP 02 127596 A (FUJIMORI IND CO LTD), 16 mai 1990 (1990-05-16) cité dans la demande abrégé</p>	<p>1-9, 12-14</p>
A	<p>WO 02 06410 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO. LTD) 24 janvier 2002 (2002-01-24) abrégé; revendications</p>	<p>1-9, 12-14</p>
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 02, 2 avril 2002 (2002-04-02) & JP 2001 288695 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO LTD), 19 octobre 2001 (2001-10-19) abrégé</p>	<p>1, 10-12</p>
A	<p>DE 43 03 415 A (RIEDL A) 11 août 1994 (1994-08-11) revendications</p>	<p>1, 6, 7, 12, 15</p>
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 18, 5 juin 2001 (2001-06-05) & JP 01 014396 A (DIC HERCULES CHEM INC; KIMITSU KAGAKU KOGYO KK), 18 janvier 1989 (1989-01-18) abrégé</p>	<p>1-9</p>
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 126 (C-0699), 9 mars 1990 (1990-03-09) & JP 02 002303 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 8 janvier 1990 (1990-01-08) abrégé</p>	<p>1-9</p>
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 079 (C-1027), 17 février 1993 (1993-02-17) & JP 04 279678 A (MOMOKI NAKAGAWA; OTHERS: 01), 5 octobre 1992 (1992-10-05) abrégé</p>	<p>1-9</p>
	-/-	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No

PCT/FR 03/00785

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 199216 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1992-126424 XP002246166 & JP 04 065579 A (TORAY IND INC), 2 mars 1992 (1992-03-02) abrégé </p> <p>-----</p>	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem... Internationale No

PCT/FR 03/00785

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5900479	A	04-05-1999	CA 2172232 A1	06-11-1996
JP 02127596	A	16-05-1990	AUCUN	
WO 0206410	A	24-01-2002	AU 6792501 A	30-01-2002
			EP 1299487 A1	09-04-2003
			WO 0206410 A1	24-01-2002
			JP 2002105241 A	10-04-2002
			NO 20030143 A	06-03-2003
JP 2001288695	A	19-10-2001	AUCUN	
DE 4303415	A	11-08-1994	DE 4303415 A1	11-08-1994
JP 01014396 5	A	29-05-1998	TW 386638 Y	01-04-2000
			US 5963528 A	05-10-1999
JP 02002303 5	A		AUCUN	
JP 04279678 5	A		AUCUN	
JP 4065579	A	02-03-1992	AUCUN	